ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

MONOGRAPHIES

DE LA

CIGUË ET DU SOUFRE

PRÉSENTÉES ET SOUTENUES A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

Le Mars 1870

POUR OBTENIR LE DIPLOME DE PHARMACIEN DE PREMIÈRE CLASSE

PAR

OMER CASTEX

Né à Auvillars (Tarn-et-Garonne.)



PARIS
TYPOGRAPHIE DE A. PILLET FILS AINÉ
5, RUE DES GRANDS-AUGUSTINS, 5

1870

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

MONOGRAPHIES

DE LA

CIGUË ET DU SOUFRE

PRÉSENTÉES ET SOUTENUES A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

Le Mars 1870

POUR OBTENIR LE DIPLOME DE PHARMACIEN DE PREMIÈRE CLASSE

PAR

OMER CASTEX

Né à Auvillars (Tarn-et-Garonne).

PARIS

TYPOGRAPHIE DE A. PILLET FILS AINÉ

5, RUE DES GRANDS-AUGUSTINS, 5

1870

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE.

ADMINISTRATEURS.

MM. Bussy, directeur.
Berthelot, professeur titulaire.
Chevallier, professeur titulaire.

PROFESSEUR HONORAIRE,

M. Caventou.

PROFESSEURS.

MM. BUSSY	Chimie inorganique.
BERTHELOT	Chimie organique.
LECANU	Pharmacie chimique.
CHEVALLIER	Pharmacie galénique.
CHATIN	Botanique.
A. MILNE-EDWARDS	Zoologie.
BOUIS	Toxicologie.
BUIGNET	Physique.
PLANCHON	Histoire naturelle des médicaments.

PROFESSEURS DÉLÉGUÉS DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE.

MM. Wurtz.
Gavarret.

AGRÉGÉS.

MM. Baudrimont.
L. Soubeiran.
Riche.

MM. Bourgoin.
Jungfleisch.
Le Roux.
Marchand.

Nota. — *L'École ne prend sous sa responsabilité aucune des opinions émises par les candidats.*

A MON PÈRE ET A MA MÈRE

Faible témoignage de reconnaissance.

A MON FRÈRE

Souvenir affectueux.

A MES PARENTS

A MES AMIS

PRÉPARATIONS

Extrait alcoolique de Ciguë.
Emplâtre d'extrait de Ciguë.
Huile de Ciguë.
Teinture éthérée de Ciguë.
Conicine.

Fleur de soufre lavée.
Soufre précipité.
Iodure de Soufre.
Monosulfure de sodium cristallisé.
Essai sulfhydrométrique.

DE LA CIGUË

HISTORIQUE



La ciguë est connue depuis très-longtemps, Hippocrate et Galien en font mention dans leurs ouvrages de médecine; Pline la préconise contre l'ivresse, et les Romains lui donnaient le nom de *cicuta.* Il est vrai que, pour eux, ce mot était un nom général pour désigner certaines tiges fistuleuses propres à faire des instruments de musique. Les Grecs désignaient notre ciguë officinale sous le nom de ΚΩΣΕΙΟΥ. Aussi est-ce à cette plante qu'on attribue la mort de Socrate. Cependant les opinions sont partagées sur le poison qui enleva à la vie ce célèbre philosophe. D'après le récit de Platon, en effet, les symptômes qui accompagnèrent la mort de Socrate furent bien différents de ceux produits par notre ciguë, *conium maculatum,* et on présume que le breuvage destiné à faire périr les condamnés, à Athènes, contenait, indépendamment du suc de ciguë, de l'opium.

Depuis cette époque jusqu'en 1760, on n'entend plus parler de la ciguë. C'est cette année-là que Storck, médecin de l'empereur d'Autriche, la soumit à des expériences, d'abord sur les animaux, puis sur lui-même. Ces essais lui réussirent et lui firent connaître

ses propriétés, ce qui lui permit de l'administrer dans les maladies cutanées, les abcès chroniques, etc.

Depuis lors, les praticiens ont employé la ciguë avec des succès divers, ce qui provenait sûrement des diverses espèces de ciguës qu'ils employaient, des mauvaises préparations pharmaceutiques qui étaient faites, et enfin, des différences que cette plante elle-même présente, lorsqu'elle est placée dans des conditions différentes de température et de climat.

CARACTÈRES DES OMBELLIFÈRES.

Les ciguës sont au nombre de quatre. Elles appartiennent à des genres différents de la grande et nombreuse famille des ombellifères. Ces quatre plantes peuvent être confondues entre elles, et, ce qui est plus grave, prises pour des herbes alimentaires, telles que le persil, le cerfeuil, etc. Avant de donner les caractères qui les distinguent, je crois utile de dire un mot des caractères de cette famille.

C'est une des plus naturelles du règne végétal, mais aussi c'est une de celles où les genres et les espèces sont le plus difficiles à déterminer.

Elle comprend des végétaux herbacés, rarement sous-frutescents, à tige fistuleuse, à feuilles alternes, engaînantes par la base du pétale, généralement profondément divisées ou découpées. Les fleurs sont petites et disposées en ombelles. Rarement l'ombelle est simple, c'est lorsque les pédoncules ne se divisent pas et ne portent qu'une fleur (exemple, le genre hydrocotyle), mais elle est presque toujours composée. Quelquefois les pédoncules manquent, alors l'inflorescence est un capitule, *Eryngium*. A la base des ombelles,

on voit très-souvent une ou plusieurs bractées qui composent une collerette, on lui donne le nom d'involucre; on l'appelle involucelle, si ces folioles se trouvent au point de départ des ombellules. La présence ou l'absence des involucres et des involucelles, ainsi que le nombre plus ou moins grand de folioles dont ils se composent, est un des caractères qui servent à distinguer les genres.

Chaque fleur d'ombellifère est composée d'un calice adhérent à l'ovaire, persistant et formant l'enveloppe extérieure du fruit, il est à cinq lobes quelquefois très-petits et même nuls; la corolle est à cinq pétales distincts, cinq étamines alternes avec les pétales et insérées comme eux en dehors d'un calice épygine. Les filets sont infléchis dans la préfloraison, les anthères sont biliculaires et introrses, l'ovaire, formé de deux loges contenant chacune un ovule renversé. Il est surmonté de deux styles, terminés chacun par un stigmate. Le fruit est un diakêne formé de deux demi-fruits, qui se séparent presque toujours à maturité, en emportant chacun la moitié du calice, et restent suspendus à la partie supérieure d'un axe filiforme qui prolonge le réceptacle et qu'on nomme carpophore ou columelle.

La surface du fruit est marquée de dix côtes (*juga*) plus ou moins saillantes et quelquefois à peine indiquées. Les intervalles qui séparent les côtes saillantes du fruit, portent le nom de vallécules. On y observe souvent des vaisseaux résinifères nommés bandelettes (*vittæ D. C.*), dont le nombre et la disposition servent aussi à la distinction des genres.

Chaque semence du fruit porte un endosperme volumineux, charnu, corné et souvent huileux. L'embryon est droit, petit, homotrope, situé à la partie supérieure de l'endosperme.

De Candolle a divisé la famille des ombellifères en trois sous-familles fondées sur la forme différente de l'albumen : 1° Orthospermes, ex. l'angélique; 2° Campylospermes, ex. la Ciguë; 3° Cœ-

lospermes, ex. la coriandre. Nous ne nous arrêterons pas davantage sur ces trois sous-familles, ni sur les dix-sept tribus déterminées par le même botaniste par la forme extérieure du fruit.

Les plantes fournies par la famille des ombellifères appartiennent à l'hémisphère du Nord, dont elles habitent les contrées tempérées et fraîches.

Les ombellifères sont, en général, des plantes actives, riches en huiles volatiles et résines, que l'on trouve répandues dans toutes leurs parties, et principalement dans leurs racines qui contiennent des résines ou des gommes-résines, dans les fruits qui possèdent une huile volatile dans les bandelettes de leur péricarpe ou de leur graine, et enfin, dans les feuilles qui sont aromatiques ou condimentaires. Parmi les gommes-résines que cette famille fournit à la pharmacie, on doit citer : l'assa-fœtida, le sagapenum, le galbanum, la gomme ammoniaque et l'opopanax.

Parmi les plantes alimentaires fournies par les ombellifères, je me contente de citer la carotte, le cerfeuil, le persil, etc., pour aborder de nouveau les ciguës, qui sont le sujet de cette monographie.

Elles sont, avons-nous dit, au nombre de quatre : 1° ciguë officinale, *conium maculatum;* 2° ciguë vireuse, *cicuta virosa;* 3° petite ciguë, *æthusa cynapium;* 4° ciguë aquatique, *œnanthe phellandrium.* Nous allons donner les caractères particuliers de chacune d'elles.

CIGUE OFFICINALE. — CONIUM MACULATUM.

Cette plante, de la tribu des Smyrnés, s'élève à la hauteur d'un mètre à 1 mètre 30 centimètres; sa tige est cylindrique, fistuleuse, lisse, souvent marquée de taches brunes, rameuse supérieurement;

ses feuilles alternes, grandes, à folioles aiguës, glabres, d'un vert noirâtre, un peu luisantes en dessus et douces au toucher. Les fleurs sont blanches et disposées en ombelles très-ouvertes, pourvues d'un involucre et d'involucelle à trois folioles placées du côté extérieur de l'ombelle. Le calice est presque entier, les pétales sont un peu échancrés supérieurement. Le fruit est ovoïde, globuleux, comprimé, pas brûlé; les côtes sont saillantes, égales, ondulées, crénelées; les vallécules striées sans bandelettes, et privées de vaisseaux résineux.

La ciguë est pourvue d'une odeur nauséeuse désagréable, elle est narcotique, vénéneuse; elle se rencontre partout, en France, dans les décombres, autour des habitations; elle fleurit en juin et juillet.

On peut confondre la grande ciguë avec le persil et le cerfeuil, mais on l'en distingue facilement, surtout à son odeur vireuse, nauséeuse, tandis que celle du persil et du cerfeuil est aromatique. Les tiges du conium portent des taches d'un rouge vineux, tandis que le petroselinum et le cerefolium n'ont pas de taches; enfin, le fruit est à cinq côtes saillantes, ondulées, crénelées, vallécules, sans bandelettes dans la ciguë, tandis que les côtes sont filiformes dans le persil, et le fruit est filiforme dans le cerfeuil et n'a pas de côtes.

CIGUE VIREUSE. — CICUTA VIROSA.

Cette plante, de la tribu des Ammidées, croît sur les bords des étangs et dans les eaux stagnantes.

Racines fibreuses, adventives en général sur la base de la tige. Celle-ci se présente souvent sous forme de souche ou tubérosité,

radicale, ovoïde, celluleuse, cloisonnée dans son intérieur, gorgée d'un suc jaune, épais, très-abondant et très-âcre. La tige s'élève de 50 à 80 centimètres, elle est cylindrique, fistuleuse, rameuse; ses feuilles sont étroites, lancéolées, dentées en scie. Les fleurs sont blanches, disposées en ombelles privées d'involucre et pourvues d'involucelles; le calice est à cinq dents foliacées; fruit arrondi, comprimé par le côté, méricarpe à cinq côtes égales, un peu aplaties, vallécules présentant une large bandelette.

La ciguë vireuse présente une odeur désagréable, et est remplie d'un suc jaunâtre très-âcre; on la croit beaucoup plus active que la précédente. La tige souterraine de la ciguë vireuse pourrait être confondue avec les racines de la carotte et du panais; mais on n'a qu'à connaître les caractères qui différencient les tiges des racines pour les distinguer.

PETITE CIGUE. — ÆTHUSA CYNAPIUM.

Elle nous est fournie par la tribu des Ammidées. Cette plante s'élève à la hauteur de 50 centimètres environ, sa tige est rameuse, glabre, cannelée, rougeâtre par le bas; ses feuilles molles, d'un vert sombre, triangulaires dans leur pourtour, les ombelles sont planes, pédonculées de cinq à dix rayons, stries rudes du côté interne, involucre nul ou monophylle. Involucelle à trois ou cinq folioles rejetées sur le côté externe, rabattues et pendantes. Fleurs blanches, le calice est presque entier, les pétales sont blancs, échancrés par le haut et terminés par une languette recourbée en dedans; le fruit est globuleux, ovoïde, composé de deux méricarpes à cinq côtes épaisses, dont les deux marginales sont un peu plus développées; les valécules ont une seule bandelette.

La petite ciguë fleurit en juillet, elle croît dans les lieux cultivés, le long des murs, dans les jardins, et se mêle au cerfeuil, au persil, avec lesquels on pourrait la confondre, ce qui donnerait lieu à de funestes accidents. On peut la reconnaître à sa tige ordinairement violette ou rougeâtre à la base, à ses feuilles d'un vert plus foncé, exhalant une odeur désagréable lorsqu'on la froisse entre les doigts, tandis que celles du persil ont une odeur aromatique agréable; enfin à ses involucelles unilatérales et pendantes, et à son fruit globuleux dont le méricarpe est à côtes saillantes et carennées; dans le persil, au contraire, l'involucelle est complet, le fruit allongé, à côtes filiformes.

CIGUE AQUATIQUE. *Ænanthe Phellandrium.*

La ciguë aquatique, qui porte encore le nom de phellandrie aquatique, est de la tribu des Séselinés. Elle croît le pied dans l'eau et s'élève à la hauteur de 65 centimètres à 1 mètre. Son odeur rappelle celle du cerfeuil; elle fleurit en juillet et en août. La racine est blanchâtre, persistante, munie d'un grand nombre de fibres; la tige fistuleuse, en partie allongée sous l'eau. Les feuilles sont glabres, d'un vert foncé, très-divisées; les fleurs blanches, très-petites, disposées en ombelles à 10 ou 12 rayons, privées d'involucre général. Involucelles de 7 ou 8 folioles étalées. Les fruits sont ovoïdes, allongés, régulièrement striés, glabres, un peu luisants et rougeâtres, formés de deux carpelles soudées. Les méricarpes sont à bords contigus, à côtes obtuses. Vallécules à une bandelette; pas de columelle distincte.

La phellandrie n'étant pas réputée vénéneuse, et ne se trouvant pas dans les lieux où croissent le cerfeuil et le fenouil, avec lesquels

elle a quelque ressemblance, je crois inutile de donner les caractères qui les différencient.

Le fruit de la phellandrie aquatique a été administré en poudre dans la phthisie pulmonaire, à la dose de 20 à 60 centigrammes, répétée plusieurs fois par jour. Il calme la toux, diminue l'expectoration et supprime la diarrhée. Cependant on doit l'employer avec modération; car une dose trop forte cause des vertiges, et ces propriétés nuisibles sont beaucoup plus violentes dans le fruit récent et la plante verte.

HISTOIRE CHIMIQUE.

Parmi les quatre espèces de ciguë dont nous venons de parler, la seule dont on s'est occupé sérieusement et sur laquelle on ait fait des recherches intéressantes, est la ciguë officinale.

D'après M. Brandes, elle contient un alcaloïde, une huile très-odorante, de l'albumine, de la résine et un principe colorant. Comme c'est à l'alcaloïde seul que tous les auteurs attribuent les vertus médicinales, c'est de lui que nous nous occuperons.

La plupart des auteurs s'accordent à dire que les feuilles de ciguë qui sont la partie employée ne doivent être récoltées, pour offrir toutes leurs propriétés, que lorsque la plante est dans sa floraison. D'après Geiger, les séminoïdes seraient beaucoup plus actifs que les feuilles. MM. Guillermond et Devay, auteurs d'un excellent travail sur ce sujet, ont confirmé cette opinion. D'après ces pharmaciens, la conicine, principe actif de la ciguë, existe en bien plus grande proportion, et se conserve infiniment mieux dans les séminoïdes que dans toutes les autres parties de la plante. Aussi leur donnent-ils une préférence exclusive pour l'usage médical. C'est

au moment de leur entier développement que les séminoïdes contiennent le plus de conicine.

La conicine, qu'on nomme encore cicutine ou conine, et dont la composition est exprimée par la formule $C^{16}H^{15}Az = 125$, a été découverte par Gieseke et Brandes, en 1826, puis étudiée par Geiger, Liébig, etc.

C'est un liquide d'aspect oléagineux, alcalin, le plus souvent doué d'une couleur jaunâtre. Sa saveur est très-âcre; son odeur rappelle à la fois celle de la ciguë, du tabac et de la souris; on ne peut la sentir longtemps sans en être incommodé; cet alcaloïde est, du reste, extrêmement vénéneux. Sa densité à 115° est égale à 0,89; il bout vers 212°, est volatil, très-inflammable. L'eau froide dissout environ le centième de son poids de conicine. Elle est moins soluble à chaud, ce qui fait que la solution se trouble par l'ébullition; l'alcool la dissout en toutes proportions. L'éther dissout un sixième de son poids de conicine; les huiles fines et certaines huiles volatiles dissolvent également des proportions notables de cette base.

La conicine est très-altérable à l'air; elle se colore en brun en passant par les nuances les plus belles et les plus variées, et finit par atteindre la consistance d'une résine. Pour la distiller sans qu'elle s'altère, on doit opérer dans un courant d'hydrogène ou au moins à l'abri de l'air (Soubeyran).

La conicine est une base puissante, elle ramène au bleu le papier de tournesol rougi, elle forme des sels difficilement cristallisables avec les acides sulfurique, nitrique, oxalique. Ils éprouvent à l'air le même genre d'altération que la conicine isolée.

On peut obtenir la conicine en traitant les feuilles fraîches ou mieux les fruits de ciguë par une solution de potasse ou de soude caustique, distillant le tout, et recueillant le produit jusqu'à ce qu'il n'ait plus d'odeur. La liqueur distillée est neutralisée par l'acide sulfurique, et enfin reprise par un mélange d'éther et d'alcool qui

dissout le sulfate de conicine. On retire l'alcool par distillation, et il reste pour résidu du sulfate de conicine. Celui-ci, mélangé avec une suffisante quantité de solution concentrée de soude caustique, fournit à la distillation un liquide huileux, légèrement coloré, qui passe avec une certaine quantité d'eau : c'est de la conicine hydratée. On l'obtient anhydre en la distillant sur du chlorure de calcium; souvent elle retient de l'ammoniaque. On l'en débarrasse, soit en se servant du procédé de MM. Boutron et Henry, qui consiste à la traiter par un peu d'eau chlorée qui décompose l'ammoniaque sans altérer la conicine, soit en la laissant séjourner quelque temps sous le récipient de la machine pneumatique.

Je ne parlerai pas du procédé de MM. Devay et Guillermond, qui donne de la conicine suffisamment pure pour l'usage médical, afin d'arriver immédiatement au procédé du Codex.

Ce procédé, qui a été publié par la pharmacopée hanovrienne, est préférable à ceux déjà connus pour l'obtention de la conicine; le voici : « Fruits de ciguë, 3,000; carbonate de potasse, 375; eau, 6,000; chaux éteinte, 1,500. » Après avoir contusé les fruits, on les délaye dans l'eau avec la chaux éteinte, on ajoute le carbonate de potasse, et on distille le tout dans un alambic, aussi longtemps que l'eau qui passe sera alcaline. On sature le produit distillé par l'acide sulfurique étendu d'eau, et on évapore la solution au bain-marie en consistance sirupeuse. On traite le résidu par un mélange d'une partie d'éther et de deux parties d'alcool. On additionne le résidu d'un peu d'eau, et on chauffe dans une capsule pour chasser le reste de l'alcool. On traite alors la liqueur avec la moitié environ de son volume d'une lessive de potasse caustique, et on distille à siccité au bain d'huile ou de chlorure de calcium. On ajoute au résidu une nouvelle quantité de lessive et on distille; cette opération est répétée jusqu'à ce que l'eau, passant à la distillation, n'ait plus d'odeur de conicine. Celle-ci se sépare de l'eau; elle est suffisam-

ment pure pour l'usage médicinal. On la déshydrate au moyen de la potasse, et on la distille à nouveau dans le vide ou dans un courant d'hydrogène : 3,000 de semences récentes donnent 30 grammes de conicine.

La cicutine avec l'acide chlorydrique prend une teinte rouge pourpre qui passe au bleu indigo. Elle précite les sels de peroxyde de fer, de protoxyde d'étain et de mercure; avec le sulfate d'alumine, elle forme un sel double cristallisé en octaèdres.

Le bichlorure de mercure donne avec la conicine un précipité jaune de chloro-mercurate de conicine insoluble dans l'eau et l'éther.

M. Wertheim a isolé des fleurs et des fruits de la grande ciguë une seconde base différente de la conicine, et lui a donné le nom de conhydrine, qui a pour formule $C^{16}H^{17}AzO^{2}$. Cette substance est cristallisable et se décompose en conicine et en eau par la distillation avec de l'acide phosphorique anhydre; donc $C^{16}H^{17}AzO^{2} = C^{16}H^{15}Az + H^{2}O^{2}$.

PROPRIÉTÉS THÉRAPEUTIQUES DE LA CIGUE.

Pour ne pas sortir du cadre très-limité que je me suis tracé, je dirai très-peu de choses de l'action physiologique de la ciguë officinale, ou plutôt de son principe actif, la conicine, et de son emploi en thérapeutique.

D'après Geiger et Christison, la cicutine est, après l'acide prussique, le poison le plus violent et le plus redoutable; son activité serait supérieure à celle de la nicotine. Trois gouttes instillées dans l'œil d'un lapin amènent sa mort dans 40 secondes. Dès que la conicine est instillée, l'animal pousse des cris, indiquant que le poison

exerce une action locale irritante, puis on voit l'animal saisi de tremblements sans convulsions, fléchir, tomber sur son train de derrière, puis sur le flanc, dans un état de résolution complète; les battements du cœur n'ont point diminué d'intensité; on voit survenir alors quelques convulsions sans roideur, puis la respiration se suspend et s'arrête sans que les battements du cœur aient cessé. Il est rare que l'animal soit pris de vomissements. Les yeux et la langue sont saillants; il sort de la gueule des spumes épaisses, sanguinolentes. De ces expériences, MM. Ollivier et Bergeron ont conclu que la conicine paralyse les muscles, et que la mort survient par asphyxie.

A petite dose chez l'homme, tout se borne à quelques vertiges, à des nausées, à de l'anxiété; à dose un peu forte, elle donne facilement la mort.

La ciguë est considérée comme un agent propre à combattre les tumeurs et les engorgements viscéraux chroniques. C'est surtout dans le scrofule que l'on a tenté l'action résolutive et fondante des préparations de ciguë, tant à l'intérieur qu'à l'extérieur. Basin nous dit en avoir retiré de bons effets. Vogt, qui s'est occupé de cette question, dit qu'il convient de donner la ciguë, surtout dans les affections cutanées et scrofuleuses, mais superficielles.

La ciguë entre dans de nombreuses préparations pharmaceutiques; elle sert, en effet, à faire des extraits aqueux et alcooliques; une huile, une teinture éthérée, entre dans un emplâtre, etc. etc.

Dans toutes les préparations auxquelles la ciguë sert de base, le pharmacien doit toujours s'adresser à la grande ciguë (*Conicium maculatum*). Les autres ciguës, en effet, ont une façon d'agir et une activité bien différentes.

DU SOUFRE.

S = 16.

Propriétés. — Le soufre qui se trouve isolé à la surface du sol, a été connu de toute antiquité, en raison des propriétés physiques très-saillantes qu'il possède. C'est, en effet, un corps solide à la température ordinaire, d'un jaune clair caractéristique, insipide, inodore, acquérant par le frottement une odeur particulière, odeur d'ozone, mauvais conducteur de la chaleur et de l'électricité. Il est très-friable : un bâton de soufre que l'on serre dans la main pendant quelque temps, craque et se casse par suite de l'inégale dilatabilité de ses molécules. Ce corps est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, l'essence de térébenthine, dans les huiles grasses et les huiles essentielles. Son principal dissolvant est le sulfure de carbone, et il s'y dissout beaucoup mieux à chaud qu'à froid.

Par le frottement le soufre s'électrise régulièrement; sa densité est représentée par le nombre 2,087. Son point de fusion est à 110° et son point d'ébullition est à 460°; sa volatibilité permet ainsi de l'avoir à l'état pur, exempt de matières étrangères.

Nous devons à M. Brame une étude microscopique des dépôts que la vapeur de soufre forme en se condensant sur les corps froids; il a reconnu que le soufre prend la forme de globules plus ou moins réguliers, dont l'extérieur est formé d'une pellicule molle, tandis que l'intérieur est liquide. Ces utricules, qui peuvent atteindre des dimensions de plusieurs millimètres, conservent quelquefois l'état liquide pendant un temps très-long.

Des phénomènes analogues ont été observés sur plusieurs autres

vapeurs, telles que celles du sélénium, de l'iode, du phosphore et de l'acide arsénieux. M. Dumas a déterminé la densité de la vapeur de soufre à 500°, et il l'a trouvée égale à 6,654. MM. Bineau, Sainte-Claire Deville et Troost ont fait la même recherche, et ils ont trouvé qu'à 1000° la densité de cette vapeur était de 2,218. Cette dernière densité est la densité vraie de la vapeur de soufre.

Comme nous l'avons dit plus haut, le soufre fond à 110°. Il présente alors l'aspect d'un liquide jaune clair, transparent et mobile. Par le refroidissement il revient tel qu'il était avant la fusion. Si on élève graduellement la température du soufre, on reconnaît qu'entre 140 et 150°, il prend une teinte d'un jaune foncé; à 190°, il devient visqueux; à 210°, il devient brun, et sa viscosité est telle que le ballon dans lequel la fusion s'est opérée peut être renversé, sans que le soufre coule. En continuant à élever la température, on voit le soufre reprendre sa fluidité jusqu'au point de sa volatilisation qui est à 460°.

Si à une température comprise entre 240 et 260°, on le refroidit brusquement en le versant dans de l'eau froide, il reste pâteux, transparent, conserve sa couleur brune et prend une élasticité comparable à celle du caoutchouc, ce qui permet de l'étirer en longs fils. Au bout de quelque temps le soufre mou reprend sa couleur et sa dureté primitives. Cette transformation se fait de l'intérieur à l'extérieur, et plus le soufre a été trempé à une température élevée, et moins vite elle s'opère. Le soufre mou est beaucoup plus soluble dans l'essence de térébenthine, à la température ordinaire, que le soufre ordinaire. Ainsi, d'après M. Baudrimont, la solubilité des deux soufres dans ce corps est dans le rapport de 120 à 100.

Le soufre mou peut contenir jusqu'à 35 pour 100 d'une variété particulière de soufre qui est amorphe et peu soluble dans le sulfure de carbone. Ce soufre amorphe se dissout au contraire dans l'alcool absolu; la dissolution chaude et saturée laisse déposer d'abord des

cristaux prismatiques, puis des ortaédres. On le transforme en soufre ordinaire, cristallise et soluble dans le sulfure de carbone par la seule action de la chaleur de 90° à 100° (M. Ch. Deville). MM. Jordas et Gelis ont également obtenu ce soufre insoluble en faisant agir l'acide chlorhydrique sur les hyposulfites.

Le soufre mou possède une capacité calorifique plus grande que celle du soufre ordinaire. Lorsqu'on le porte à 100°, il revient beaucoup plus rapidement à son état normal, que lorsqu'on l'abandonne à lui-même à la température ordinaire, et il dégage une certaine quantité de chaleur en changeant de chaleur spécifique (M. Regnault). La chaleur latente du soufre mou peut être rendue évidente en le plongeant dans de l'eau dont la température est un peu inférieure à 100°. La chaleur qu'abandonne le soufre devient bientôt assez grande pour faire entrer l'eau en pleine ébullition.

Enfin M. Despretz a montré que, contrairement à la loi suivie pour les autres liquides, le coefficient de dilatation du soufre liquide ne croît pas avec la température. Il décroît, au contraire, et son maximum de contraction coïncide à peu près avec le maximum d'épaississement et de coloration, c'est-à-dire à environ 200°.

Le soufre est un corps dimorphe, ce qui veut dire qu'il cristallise sous deux formes incompatibles. L'une de ces formes est l'octaèdre droit à base rhomboïdale qui appartient au quatrième système cristallin; c'est ainsi que cristallise le soufre natif et le soufre dissous dans le sulfure de carbone; l'autre est le prisme oblique à base rhombe, et rentre dans le cinquième système cristallin. Le soufre adopte cette forme, lorsqu'on le fait cristalliser par fusion dans un creuset en terre. C'est Mitscherlich qui le premier a observé cette propriété du soufre.

Les cristaux prismatiques du soufre, conservés pendant quelque temps, se modifient spontanément, perdent leur transparence, deviennent très-friables en augmentant notablement de densité, et se

changent en une multitude de petits octaèdres allongés qui appartiennent au quatrième système cristallin, et ne diffèrent des cristaux du soufre natif que par leur opacité. Voilà pourquoi le soufre est toujours opaque après sa fusion et son refroidissement. Une dissolution de soufre dans l'essence de térébenthine ou la benzine laisse déposer des cristaux prismatiques quand on l'évapore rapidement; si, au contraire, on l'abandonne à l'évaporation spontanée, il se forme des cristaux octaédriques (M. Payen).

MM. Ch. Deville, Berthellot, Magnus et Cloez ont étudié les propriétés allotropiques du soufre à des points de vue complétement différents.

M. Ch. Deville reconnaît quatre variétés dans le soufre, savoir : le *soufre octaédrique*, le *soufre prismatique*, le *soufre mou* et le *soufre insoluble*. De ces quatre variétés, deux seulement sont stables : le *soufre octaédrique*, et le *soufre insoluble*, amorphe et pulvérulent.

M. Berthelot distingue deux états essentiels du soufre, et il admet une corrélation entre ses états allotropiques et ses fonctions chimiques. Voici comment il résume sa manière de voir :

« Les états du soufre sont liés au rôle qu'il joue dans la combinaison. Tous ces états peuvent être ramenés à deux variétés fondamentales, correspondant au double rôle du soufre, si le soufre remplit dans une combinaison le rôle d'élément électro-négatif ou comburant, analogue au chlore, à l'oxygène, et se manifeste sous forme de soufre cristallisé octaédrique, soluble dans le sulfure de carbone. Au contraire, s'il joue le rôle d'élément électro-positif ou combustible, analogue à l'hydrogène ou aux métaux, il se manifeste sous forme de soufre amorphe, insoluble dans les dissolvants. »

M. Magnus est parvenu à tirer du soufre mou, un soufre amorphe qui, soumis à certains traitements, a produit trois variétés, dont deux rouges et l'autre noire; il admet donc l'existence de six modifications principales du soufre : 1° soufre jaune octaédrique;

2° soufre jaune prismatique; 3° soufre jaune amorphe et insoluble; 4° soufre rouge insoluble; 5° soufre rouge soluble; 6° soufre noir insoluble.

Le soufre trempé, d'après cet illustre chimiste, contient quatre de ces modifications, savoir : du soufre jaune soluble et cristallisable; du soufre jaune, amorphe et insoluble; du soufre noir et du soufre rouge soluble.

Enfin M. Cloez a obtenu à volonté du soufre soluble, suivant qu'il a opéré brusquement ou lentement les décompositions du chlorure de soufre, des hyposulfites, de l'acide sulfhydrique, des sulfures. Les diverses expériences auxquelles il s'est livré sur ce sujet ont amené ce chimiste à penser que l'état du soufre retiré d'une combinaison dépend moins de la nature de la combinaison elle-même que du procédé employé pour sa séparation.

Le soufre ne s'enflamme spontanément que s'il est chauffé en présence de l'air à la température de 250°, et il brûle avec une flamme bleuâtre en produisant une odeur piquante, caractéristique, due à l'acide sulfureux. Cette flamme prend une grande vivacité lorsque la combustion a lieu dans une atmosphère d'oxygène pur.

Tous les métalloïdes se combinent avec le soufre : plusieurs d'entre eux directement, d'autres par voie détournée; comme l'hydrogène qui ne s'unit au soufre qu'à l'état naissant ou sous l'influence des corps poreux.

Quand on fait arriver simultanément et moyennant certaines précautions, de la vapeur d'eau et de la vapeur de soufre sur de la pierre ponce chauffée au rouge, ou sur de la silice chauffée au blanc, on obtient de l'hydrogène sulfuré en abondance, phénomène qui permet d'expliquer la présence de ce gaz dans certaines émanations volcaniques. Le soufre enfin se combine à la plupart des métaux; quelques-uns, comme le fer, le cuivre, l'argent, peu-

vent s'enflammer, même dans la vapeur de soufre, et y brûler avec autant de vivacité que dans l'oxygène ou dans le chlore.

Réactif du soufre. — Suivant M. Schlumberger, une dissolution de molybdate d'ammoniaque dans l'acide chlorhydrique étendu d'eau bleuit en présence de traces de soufre. A l'aide de ce moyen, dit-il, on parvient à reconnaître la présence du soufre dans un cheveu.

Etat naturel — Le soufre est très-répandu dans la nature. La Sicile nous le donne à l'état natif en cristaux du quatrième système, disséminés dans du sulfate de strontiane. A l'état de combinaisons avec les métaux, on trouve en France le sulfure de fer, le sulfate de chaux, d'où on peut très-bien retirer le soufre.

Je ne parlerai pas de l'extraction du soufre, qui est une opération toute mécanique, et que le pharmacien ne fait jamais, préférant décrire le moyen de doser le soufre dans une eau minérale et dans une matière organique; opérations qui peuvent nous être souvent demandées.

Essai d'une eau minérale sulfureuse. — C'est Dupasquier qui, en 1839, trouva une méthode à la fois exacte et expéditive, de déterminer la proportion d'acide sulfhydrique libre ou combiné que les eaux sulfureuses renferment.

Pour cela on prépare d'abord une solution d'iode normale, en faisant dissoudre : iode pur et fondu, 20 grammes; iodure de potassium, 25 grammes, dans suffisante quantité d'eau pour faire deux litres de liquide, de cette manière chaque centimètre cube de la liqueur normale exprime $0^{gr},001$ d'acide sulfhydrique et peut se conserver indéfiniment. Cet essai est basé sur la propriété qu'a l'hydrogène de l'acide sulfhydrique libre, et celui aussi de l'acide sulfhydrique combiné, d'abandonner le soufre pour se porter sur l'iode, et de là un dépôt de soufre et formation d'acide iodhydrique; de plus, sur la propriété que possède l'iode de donner une couleur

bleue intense avec l'amidon, lorsqu'il ne trouve plus à s'unir à l'hydrogène.

Pour faire l'essai sulfhydrométrique d'un litre d'Eaux-Bonnes, par exemple; on en prend 250 centimètres cubes. On ajoute un peu de chlorure de barium pour précipiter les silicates et carbonates alcalins, qui pourraient faire induire en erreur, on met quelques gouttes d'eau amidonnée, puis au moyen d'une burette chlorométrique dont chaque division représente 1 milligramme d'iode, on verse de la liqueur iodée, en ayant soin d'agiter le vase à essai, jusqu'à ce qu'on obtienne le bleu persistant. On n'a plus qu'à lire sur la burette chlorométrique le nombre de divisions de liqueur normale employée. Ce nombre indique, et le poids de l'iode transformé en acide iodhydrique, et celui du soufre éliminé, et celui de l'acide sulfhydrique décomposé. 1 équivalent d'iode représenté par 126,88 correspond à 1 équivalent de soufre représenté par 16. D'où il résulte que :

100 d'Iode correspondent à 12,62 de soufre.
et que 100 — — à 13,40 d'acide sulfhydrique.

Il faut faire ces essais à la température ordinaire, et non pas à une température de 50° ou 60°, parce que à cette température, l'iodure d'amidon se décolore.

Dosage du soufre dans une matière organique. — On prend un tube en verre vert fermé par un bout; dans le fond de ce tube on met du carbonate de soude pur et sec (1 à 2 centimèt. cub.), puis on prend la matière à doser, soit 50 centigrammes de sulfocyanure d'ammonium, que l'on mélange avec un composé formé de 1 partie de nitrate de potasse pur pour 2 parties de carbonate de soude, le tout bien desséché. Ce mélange des trois corps est introduit dans le tube sur le carbonate de soude, et on finit de remplir avec du carbonate de soude pur, en ayant soin de mettre à l'extrémité ouverte un peu

d'amiante, et de ne pas trop tasser ces matières, afin que les gaz puissent facilement s'échapper.

Après avoir mis le tube sur une grille, on chauffe légèrement avec du charbon, en commençant près de l'extrémité ouverte, et en continuant jusqu'à l'autre extrémité, en ayant soin d'augmenter graduellement la température.

Lorsqu'on est sûr que tout le sulfocyanure a été décomposé, et que le soufre, à la faveur du nitrate de potasse, est devenu acide sulfurique, on laisse refroidir légèrement le tube, puis on le plonge dans de l'eau distillée froide pour le casser. Le carbonate et le sulfate de soude s'y dissolvent; on traite par l'acide chlorhydrique pour mettre l'acide carbonique en liberté. On filtre la liqueur, on évapore à moitié, et c'est à ce moment, lorsque la liqueur est bouillante, qu'on ajoute du chlorure de barium, pour précipiter tout l'acide sulfurique à l'état de sulfate de baryte insoluble.

Connaissant le poids du sulfate de baryte, il est facile d'avoir le poids du soufre qui y entre, et par conséquent, la quantité de soufre que contenait le sulfocyanure d'ammonium.

USAGES DU SOUFRE.

Ils sont très-nombreux, soit dans l'industrie, soit en pharmacie. En thérapeutique, il est la base de nombreux médicaments; s'emploie en pommades, en tablettes. C'est avec lui qu'on fait la fleur de soufre lavée, l'iodure de soufre, etc., etc.



Bon à imprimer,
Le Directeur,
BUSSY.

Permis d'imprimer,
Le Vice-Recteur de l'Académie de Paris,
A. MOURIER.

Paris. — Imprimerie Pillet fils aîné, rue des Grands-Augustins, 5.